Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

KAISER et al.

Re-issue of U.S. Patent No. 6,578,378

Application No. Unassigned

11

Filed: March 31, 2004

For: PROCESS AND INSTALLATION FOR

RECOVERY AND PURIFICATION OF ETHYLENE PRODUCED BY PYROLYSIS OF HYDROCARBONS, AND GASES OBTAINED BY THIS PROCESS

CLAIM OF PRIORITY

Mail Stop Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with the provisions of 35 USC 119, Applicants claim the priority of the following application or the applications (if more than one application is set out below):

Application No. 00 15922, filed in France on December 7, 2000.

Certified copies of the above-listed priority document is enclosed.

Respectfully submitted,

effrey A. Wyand, Reg. No. 29,458

LEYDIG/VOIT & MAYER

700 Thirteenth Street, N.W., Suite 300

Washington, DC 20005-3960 (202) 737-6770 (telephone) (202) 737-6776 (facsimile)

Date: Marel 31, mf

EPUBLIQUE FRANÇAISE



DAIGY

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

¶ 9 DEC. 2003
Fait à Paris, le ______

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE 26 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.inni.fr





BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

NATIONAL DE LA PROPRIETE FRANCISCO DE LA PROPRIETE PAR LA PROPR

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

DEMICE COS SIA	Réservé à l'INPI		Cet imprimé est à remplir lisib	lement à l'encre noire	DD 5
	EC 2000		1 NOM ET ADRESSE DU D	DEMANDEUR OU DU MAN	DB 540 W /260 DATAIRE
LIEU /5 INF	PI PARIS			NDANCE DOIT ÊTRE ADRI	ESSÉE
N° D'ENREGISTREME	ENT AAARAA		CABINET WEINSTEIN		•
NATIONAL ATTRIBUÉ	PAR L'INPI 0015922	<u>*</u>	56A rue du Faubourg Sair 75008 PARIS	nt Honoré	
DATE DE DÉPÔT ATTE	RIBUÉE 0 7 DEC	2000	73008 I AKIS		
PAR L'INPI	0 / 520	. 2000	·		
Vos référence	s pour ce dossier				
(facultatif) 507	54		•		
Confirmation	d'un dépôt par télécopie	N° attribué par l'Il	NPI à la télécopie		
2 NATURE D	E LA DEMANDE		4 cases suivantes		
Demande o	de brevet	×			<u> </u>
Demande d	le certificat d'utilité	- 			
Demande d	livisionnaire	 			
	Demande de brevet initial		Date	L_/ / I	
	mande de certificat d'utilité initial	e N°	Date		
Transformati	on d'une demande de				
brevet europ	éen Demande de brevet initiale	_ l N°	Date	1 / /	į
3 TITRE DE L	ZINVENTION (200 caractères	ou espaces maximum)			
"Procédé et		tion at la:	*** * **	411	
ohtomus	installation pour la récupérat	non et la purification de	E l'éthylène produit par pyroly	ree d'hardeo ooub	
obtenus par	installation pour la récupérat ce procédé"	non et la purification de	e l'éthylène produit par pyroly	se d'hydrocarbures, et ga	Z
obtenus par	installation pour la récupérat ce procédé"	don et la purification de	e l'éthylène produit par pyroly	se d'hydrocarbures, et ga	ız İ
obtenus par	installation pour la récupérat ce procédé"	con et la purification de	e l'éthylène produit par pyroly	'se d'hydrocarbures, et ga	iz
obtenus par	installation pour la récupérat ce procédé"	con et la purification de	e l'éthylène produit par pyroly	'se d'hydrocarbures, et ga	z
			e l'éthylène produit par pyroly	se d'hydrocarbures, et ga	Z
4 déclarati	ON DE PRIORITÉ	Pays ou organisation Date / /		'se d'hydrocarbures, et ga	z
4 DÉCLARATI OU REQUÊT	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE	Pays ou organisation Date / / Pays ou organisation	e l'éthylène produit par pyroly	se d'hydrocarbures, et ga	
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/		'se d'hydrocarbures, et ga	
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation	. N°	'se d'hydrocarbures, et ga	
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE	Pays ou organisation Date / / Pays ou organisation Date / / Pays ou organisation Date / /	N° N°		
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date / / Pays ou organisation Date / / Pays ou organisation Date / /	N° N°		
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Colored S'il y a d'autr	N° N° es priorités, cochez la case	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date/_ Pays ou organisation Date/_ Pays ou organisation Date/ S'il y a d'autr	N° N°	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Colored S'il y a d'autr	N° N° es priorités, cochez la case	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale	Pays ou organisation Date/_ Pays ou organisation Date/_ Pays ou organisation Date/ S'il y a d'autr	N° N° es priorités, cochez la case	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridique	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Colored S'il y a d'autr Colored S'il y a d'autr TECHNIP	N° N° es priorités, cochez la case	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridiqu N° SIREN	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ S'il y a d'autr TECHNIP Société Anonyme	N° N° es priorités, cochez la case	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridique	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ S'il y a d'autr S'il y a d'autr TECHNIP Société Anonyme	N° N° es priorités, cochez la case	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAI	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale ue	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ S'il y a d'autr S'il y a d'autr TECHNIP Société Anonyme	N° N° es priorités, cochez la case es demandeurs, cochez la c	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridiqu N° SIREN	ON DE PRIORITÉ TE DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale ue Rue	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ S'il y a d'autr S'il y a d'autr TECHNIP Société Anonyme	N° N° es priorités, cochez la case es demandeurs, cochez la c	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale ue	Pays ou organisation Date	N° N° es priorités, cochez la case res demandeurs, cochez la c	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Adresse Pays	ON DE PRIORITÉ TE DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale ue Rue	Pays ou organisation Date	N° N° es priorités, cochez la case res demandeurs, cochez la c	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAI Adresse Pays Nationalité	ON DE PRIORITÉ E DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE JR mination sociale LUE F Rue Code postal et ville	Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ Pays ou organisation Date/_/ S'il y a d'autr	N° N° es priorités, cochez la case res demandeurs, cochez la c	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
4 DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A 5 DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Adresse Pays Nationalité N° de téléphor	ON DE PRIORITÉ TE DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE UR IMINITATION SOCIALE RUE Code postal et ville	Pays ou organisation Date	N° N° es priorités, cochez la case res demandeurs, cochez la c	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»
DÉCLARATI OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom ou déno Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Adresse Pays Nationalité N° de téléphor N° de télécopie	ON DE PRIORITÉ TE DU BÉNÉFICE DE E DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE UR IMINITATION SOCIALE RUE Code postal et ville	Pays ou organisation Date	N° N° es priorités, cochez la case res demandeurs, cochez la c	et utilisez l'imprimé «Sı	ıite»



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

LIEU 75 INF N° D'ENREGISTREME NATIONAL ATTRIBUÉ	NT AAAAA	2		
	s pour ce dossier :	50754		DB 540 W /2
6 MANDATA	IRE			·
Nom				
Prénom		THINAT		
Cabinet ou	Société	Michel		
_		CABINET WEINST	EIN	
N °de pouvo de lien cont	oir permanent et/ou ractuel			
Adresse	Rue	56A rue du Faubourg	g Saint Honoré	
AIO de cons	Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléph	one (facultatif)	Janus -		
Adreses álas	pie (facultatif)			
	tronique (facultatif)			
INVENTEUR	(S)			•
	s sont les demandeurs	Oui Non Dans ce ca	s fournir une désignation d'in	
RAPPORT DI	RECHERCHE	Uniquement pour un	e demando de bue	iventeur(s) séparée
·	Établissement immédiat ou établissement différé		c committee de brevet (y com	pris division et transformation)
	elonné de la redevance	Palement en deux ve	rsements, uniquement pour l	les personnes physiques
RÉDUCTION	DU TAUX	Uniquement pour les	nersonnes nhyeimus	
DES REDEVA	NCES	Requise pour la pren	nière fois pour cette invention (
		Requise antérieurem pour cette invention o	ent à ce dépôt (joindre une cop u indiquer sa référence):	oindre un avis de non-imposition) Die de la décision d'admission
Si vous avez u indiquez le no	tilisé l'imprimé «Suite», mbre de pages jointes			
	/			je ^{ja}
OU DU MANDA	é du signataire) Cor T 92-1038	ABINET WEINS aseils en Propriété Indu A, rue du Fatbourg Skind 75008 PARIS	estriollo	SA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.





BREVET D'INVENTION





Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30 DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1.. (Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire
Vos référen (facultatif)	ces pour ce dossier	50754 OB 113 W /2
N° D'ENREC	SISTREMENT NATIONAL	00 15 922
"Procédé et par ce procéd	INVENTION (200 caractères d installation pour la récupéra dé"	ou espaces maximum) tion et la purification de l'éthylène produit par pyrolyse d'hydrocarbures, et gaz obtenus
į		,
LE(S) DEMA	NDEUR(S):	·
TECHNIP	• • •	
		•
	•	
DESIGNE(NT)	EN TANT QU'INVENTEU	IR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, érotez chaque page en indiquant le nombre teat l
	rmulaire identique et num	in(5): (indiquez en haut à droite «Page N° $1/1$ » S'il y a plus de trois inventeurs, érotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).
Nom Prénoms		KAISER
Frenoms		Victor
Adresse	Rue	12, Avenue Lavoisier
	Code postal et ville	78600 MAISONS LAFFITTE
Société d'appar	tenance (facultatif)	Total and the state of the stat
Nom		LAUGIER
Prénoms		Jean Paul
Adresse	Rue	11, Rue Nicolas Fortin
	Code postal et ville	75013 PARIS
	tenance (facultatif)	
Nom		SIMON
Prénoms		Yvon
Adresse	Rue	2, Rue Jean Mermoz
	Code postal et ville	78350 LES LOGES EN JOSAS
ociété d'appart	enance (facultatif)	1-22 20 020 214 103A3
PATE ET SIGNA PU (DES) DEMA PU DU MANDAT Nom et qualité ean-Paul BENT 19-0308 Le 30 Janvier 20	ANDEUR(S) FAIRE du signataire) FZ	CABNET WEMOTEIN Conseils en Propriéte Industrielle 56 A, rue du Faubourg Saint-Honore 75003 PACIS

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



ORIGINAL

La présente invention concerne de façon générale et selon un premier de ses aspects, l'industrie chimique et en particulier une méthode de récupération à haut rendement et de purification de l'éthylène ainsi que d'autres produits issus d'un gaz produit par pyrolyse d'hydrocarbures. Cette invention concerne également une installation et des équipements destinés à mettre en oeuvre cette méthode à une échelle industrielle.

Un grand nombre d'ouvrages et de brevets traitant de la production, de la récupération et de la purification des oléfines montre leur importance industrielle et les problèmes rencontrés au cours de la mise en oeuvre des différents procédés.

Récemment, la capacité de production des unités d'éthylène, a atteint et même dépassé le chiffre de 1 million de tonnes par an, pour une seule ligne, ce qui nécessite une nouvelle approche de la conception du procédé, des équipements et de la contrôlabilité de l'unité.

20 Dans les systèmes de récupération purification, spécialement pour l'éthylène, l'élimination l'acétylène constitue élément un clé purification. En raison de sa volatilité relative par rapport à l'éthylène et à l'éthane, il ne peut pas être séparé par distillation. Dans la pratique industrielle, 25 il n'y a que deux procédés appliqués : l'absorption de l'acétylène par un solvant et l'hydrogénation en éthylène et en éthane.

La première méthode met en jeu un solvant qui est 30 habituellement du N,N-diméthylformamide (DMF) ou de la Nméthylpyrolidone (NMP), ce qui permet de récupérer préférentiellement l'acétylène sous forme dissoute.

La deuxième méthode, qui correspond à une hydrogénation catalytique, est généralement réalisée soit par un traitement de la totalité du gaz issu du craquage avant séparation de l'hydrogène contenu dans celui-ci, soit par un traitement séparé des coupes contenant des





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page Nº 1../1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur) Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire Vos références pour ce dossier 50754 (facultatif) N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 00 15 922 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) "Procédé et installation pour la récupération et la purification de l'éthylène produit par pyrolyse d'hydrocarbures, et gaz obtenus LE(S) DEMANDEUR(S): **TECHNIP** DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droîte «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). Nom KAISER Prénoms Victor 12, Avenue Lavoisier Rue Adresse Code postal et ville 78600 MAISONS LAFFITTE Société d'appartenance (facultatif) Nom LAUGIER Prénoms Jean Paul 11, Rue Nicolas Fortin Rue Adresse Code postal et ville 75013 **PARIS** Société d'appartenance (facultatif) Nom SIMON Prénoms Yvon 2, Rue Jean Mermoz Rue Adresse Code postal et ville 78350 LES LOGES EN JOSAS Société d'appartenance (facultatif) DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE CABNET WER STEN (Nom et qualité du signataire) iean-Paul BENTZ Conseils en Propriété Industrielle 56 A, rue du Faubourg Samt-Honore 99-0308 Le 30 Janvier 2001 75003 PARIS

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



ORIGINAL

La présente invention concerne de façon générale et selon un premier de ses aspects, l'industrie chimique et en particulier une méthode de récupération à haut rendement et de purification de l'éthylène ainsi que d'autres produits issus d'un gaz produit par pyrolyse d'hydrocarbures. Cette invention concerne également une installation et des équipements destinés à mettre en oeuvre cette méthode à une échelle industrielle.

Un grand nombre d'ouvrages et de brevets traitant de 10 la production, de la récupération et de la purification des oléfines montre leur importance industrielle et les problèmes rencontrés au cours de la mise en oeuvre des différents procédés.

Récemment, la capacité de production des unités d'éthylène, a atteint et même dépassé le chiffre de 1 million de tonnes par an, pour une seule ligne, ce qui nécessite une nouvelle approche de la conception du procédé, des équipements et de la contrôlabilité de l'unité.

20 les systèmes de récupération purification, spécialement pour l'éthylène, l'élimination l'acétylène constitue élément un clé purification. En raison de sa volatilité relative par rapport à l'éthylène et à l'éthane, il ne peut pas être 25 séparé par distillation. Dans la pratique industrielle, il n'y a que deux procédés appliqués : l'absorption de l'acétylène par un solvant et l'hydrogénation en éthylène et en éthane.

La première méthode met en jeu un solvant qui est 30 habituellement du N,N-diméthylformamide (DMF) ou de la Nméthylpyrolidone (NMP), ce qui permet de récupérer préférentiellement l'acétylène sous forme dissoute.

La deuxième méthode, qui correspond à une hydrogénation catalytique, est généralement réalisée soit par un traitement de la totalité du gaz issu du craquage avant séparation de l'hydrogène contenu dans celui-ci, soit par un traitement séparé des coupes contenant des

hydrocarbures en C_2 après un ajout d'hydrogène suffisamment pur pour transformer tout l'acétylène en éthylène et en éthane. Ces deux types d'hydrogénation utilisent des catalyseurs à base de palladium ayant différentes formulations.

5

10

L'étape d'hydrogénation de l'acétylène a également été le sujet de très nombreux ouvrages et inventions traitant du système de catalyseur et des formulations du catalyseur et exposant les inconvénients spécifiques liés à chacune des technologies d'hydrogénation:

Ainsi, dans le cas du traitement de la totalité du gaz de craquage issu de la pyrolyse d'hydrocarbures dans un réacteur d'hydrogénation, il peut se produire une réaction d'emballement correspondant à une accélération 15 la cinétique de la réaction de transformation de l'acétylène en éthylène (et aussi de réactions secondaires indésirables) en raison d'une augmentation importante de la température du catalyseur conjointement à la présence d'un grand excès d'hydrogène (50 à 100 fois la quantité requise par la stœchiométrie). 20 L'éthylène peut alors se transformer en éthane et provoquer ainsi une forte augmentation de la température qui oblige à dépressuriser immédiatement le réacteur pour éviter une explosion.

25 Dans le cas du traitement de la coupe C_2 seule, il peut se produire une polymérisation de l'acétylène et une désactivation progressive du catalyseur, en raison de la grande concentration en hydrocarbures insaturés de coupe à traiter, ce qui exige de procéder régénération ou a un remplacement périodique de la charge 30 du catalyseur. Généralement, on installe un réacteur de réserve afin de ne pas interrompre la production. plus, il faut utiliser un courant d'hydrogène purifié pour la réaction et ces deux aspects tendent à augmenter les investissements pour les équipements de réserve ou 35 les équipements servant uniquement à l'objectif décrit.

(A)

La présente invention pallie les inconvénients respectifs des techniques antérieures connues, par la purification de la fraction riche en éthylène à une étape intermédiaire du procédé.

5 Ainsi, l'invention concerne, selon aspects, un procédé ses de fractionnement sensiblement anhydre issu de la pyrolyse d'hydrocarbures gaz contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures de C_1 à C_3 , incluant de l'éthylène, du propylène et de l'acétylène, en au moins un courant enrichi en hydrogène et/ou méthane, au moins un courant enrichi en éthylène et appauvri en acétylène et au moins un courant enrichi en propylène, comprenant des étapes

10

- a) on refroidit et on liquéfie progressivement le gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures sous pression par passage dans une série de zones d'échange de chaleur de plus en plus froides, on sépare du gaz de pyrolyse au moins un condensat après passage dans chaque zone d'échange de chaleur, l'un au moins des condensats étant enrichi en propylène et au moins un autre condensat étant enrichi en éthylène et en éthane et renfermant en solution une proportion mineure d'hydrogène, de méthane et d'acétylène, et on collecte le gaz résiduel, riche en hydrogène,
- b) on évapore au moins en partie, par abaissement de la pression, le condensat enrichi en éthylène et éthane et le condensat enrichi en propylène et on les réchauffe, indépendamment ou non, dans au moins une des zones d'échange de chaleur par échange thermique avec des fluides à refroidir, incluant au moins le gaz issu de la pyrolyse, pour fournir respectivement une fraction au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en éthylène et en éthane, et une fraction au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en propylène, de façon à fournir au moins une

hydrocarbures en C_2 après un ajout d'hydrogène suffisamment pur pour transformer tout l'acétylène en éthylène et en éthane. Ces deux types d'hydrogénation utilisent des catalyseurs à base de palladium ayant différentes formulations.

5

10

L'étape d'hydrogénation de l'acétylène a également été le sujet de très nombreux ouvrages et inventions traitant du système de catalyseur et des formulations du catalyseur et exposant les inconvénients spécifiques liés à chacune des technologies d'hydrogénation:

Ainsi, dans le cas du traitement de la totalité du gaz de craquage issu de la pyrolyse d'hydrocarbures dans un réacteur d'hydrogénation, il peut se produire une réaction d'emballement correspondant à une accélération 15 la cinétique de la réaction de transformation de l'acétylène en éthylène (et aussi de réactions secondaires indésirables) en raison d'une augmentation importante de la température du catalyseur conjointement à la présence d'un grand excès d'hydrogène (50 à 100 fois la quantité requise par la stæchiométrie). L'éthylène 20 peut alors se transformer en éthane et provoquer ainsi une forte augmentation de la température qui oblige à dépressuriser immédiatement le réacteur pour éviter une explosion.

25 Dans le cas du traitement de la coupe C_2 seule, il peut se produire une polymérisation de l'acétylène et une désactivation progressive du catalyseur, en raison de la grande concentration en hydrocarbures insaturés de coupe traiter, ce qui exige de procéder régénération ou a un remplacement périodique de la charge 30 du catalyseur. Généralement, on installe un réacteur de réserve afin de ne pas interrompre la production. plus, il faut utiliser un courant d'hydrogène purifié pour la réaction et ces deux aspects tendent à augmenter les investissements pour les équipements de réserve ou 35 les équipements servant uniquement à l'objectif décrit.

La présente invention pallie les inconvénients respectifs des techniques antérieures connues, par la purification de la fraction riche en éthylène à une étape intermédiaire du procédé.

- 5 Ainsi, l'invention concerne, selon un des aspects, ses un procédé de fractionnement sensiblement anhydre issu de la pyrolyse d'hydrocarbures qaz contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures de C_1 à C_3 , incluant de l'éthylène, du propylène et de l'acétylène, en au moins un courant 10 enrichi en hydrogène et/ou méthane, au moins un courant enrichi en éthylène et appauvri en acétylène et au moins un courant enrichi en propylène, comprenant des étapes
- 15 on refroidit et on liquéfie progressivement le gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures sous pression par passage dans une série de zones d'échange de chaleur de plus en plus froides, on sépare du gaz de pyrolyse au moins un condensat après passage dans chaque d'échange de chaleur, l'un au moins des condensats étant 20 enrichi en propylène et au moins un autre condensat étant enrichi en éthylène et en éthane et renfermant solution une proportion mineure d'hydrogène, de méthane et d'acétylène, et on collecte le gaz résiduel, riche en 25 hydrogène,
- b) on évapore au moins en partie, par abaissement de la pression, le condensat enrichi en éthylène et éthane et le condensat enrichi en propylène et on les réchauffe, indépendamment ou non, dans au moins une des zones d'échange de chaleur par échange thermique avec des fluides à refroidir, incluant au moins le gaz issu de la pyrolyse, pour fournir respectivement une fraction au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en éthylène et en éthane, et une fraction au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en propylène, de façon à fournir au moins une

partie du froid nécessaire au refroidissement et à la liquéfaction progressives d'au moins ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures lors de son passage dans lesdites zones successives d'échange de chaleur,

- 5 on introduit les fractions moins partiellement évaporées issues de l'étape (b) dans une d'une colonne de distillation appelée dééthaniseur, le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en éthylène et en éthane étant admis en un point 10 la partie de colonne de distillation appelée dééthaniseur plus élevé que le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en propylène, la partie de colonne de distillation appelée dééthaniseur fonctionnant dans des conditions de température et pression permettant séparer, dans une partie supérieure, 15 un courant de tête gazeux enrichi en éthylène et en éthane renfermant, en proportion mineure, de l'acétylène, de l'hydrogène et du méthane, et dans une partie inférieure, un premier courant de fond liquide enrichi en propylène, 20 qui est collecté,
 - d) on envoie le premier courant de tête gazeux enrichi en éthylène et en éthane provenant de l'étape (c) dans une zone d'élimination d'acétylène par extraction au solvant et/ou par hydrogénation sélective de l'acétylène au moyen de l'hydrogène contenu dans le premier courant de tête gazeux, pour fournir un courant essentiellement exempt d'acétylène et

25

on refroidit et on fractionne, dans une partie d'une colonne de distillation appelée déméthaniseur, courant gazeux essentiellement exempt d'acétylène issu de 30 l'étape (d) en une deuxième fraction gazeuse de tête, enrichie en hydrogène et/ou méthane, qui est collectée, et une deuxième fraction liquide de fond, enrichie en éthylène et en éthane et essentiellement exempte d'acétylène, qui est également collectée. 35

Le gaz de charge est en général essentiellement exempt d'eau afin de prévenir des dépôts de glace dans

les circuits à basse température. Ainsi, une teneur en eau inférieure à 10 ppm en volume, de préférence inférieure à 1 ppm, est souhaitable.

Selon un de ses aspects, le procédé selon l'invention peut mettre en oeuvre le courant de gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures à une pression de 15-50 bar, de préférence 28-38 bar, et la zone de distillation appelée dééthaniseur peut être à une pression de 10-30 bar, de préférence 14-24 bar, plus basse que la pression du gaz de pyrolyse.

Selon un de ses aspects, le procédé selon l'invention peut mettre en oeuvre les condensats évaporés introduits dans la partie de la colonne de distillation appelée dééthaniseur, qui contiennent de l'hydrogène dissous en proportion telle que le premier courant de 15 tête gazeux renferme de 2 à 10 %, de préférence de 4 à 5 %, en moles, d'hydrogène, et l'étape (d) peut être mise en oeuvre par hydrogénation sélective essentiellement en éthylène de l'acétylène contenu dans le premier courant de tête gazeux au moyen de l'hydrogène contenu dans ledit 20 premier courant de tête gazeux de l'étape (c), température de la zone d'hydrogénation étant comprise entre 0 et 160°C inclus.

Selon un de ses aspects, le procédé selon l'invention peut mettre en oeuvre l'hydrogène dissous dans les condensats évaporés introduits dans la partie de la colonne de distillation appelée dééthaniseur, de sorte qu'il est le seul hydrogène utilisé pour l'hydrogénation effectuée à l'étape (d).

Selon un de ses aspects, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en envoyant dans la partie haute du dééthaniseur de l'étape (c) deux ou trois condensats obtenus après passage successif du gaz de pyrolyse respectivement dans deux ou trois dernières zones d'échange de chaleur de l'étape (a), en considérant que la première zone d'échange de chaleur est celle qui

partie du froid nécessaire au refroidissement et à la liquéfaction progressives d'au moins ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures lors de son passage dans lesdites zones successives d'échange de chaleur,

- 5 on introduit les fractions au moins partiellement évaporées issues de l'étape (b) dans une d'une colonne de distillation dééthaniseur, le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en éthylène et en éthane étant admis en un point 10 la partie de colonne de distillation appelée dééthaniseur plus élevé que le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en propylène, la partie de colonne de distillation appelée dééthaniseur fonctionnant dans des conditions de température et pression permettant 15 séparer, dans une partie supérieure, un premier courant de tête gazeux enrichi en éthylène et en éthane renfermant, en proportion mineure, de l'acétylène, de l'hydrogène et du méthane, et dans une partie inférieure, un premier courant de fond liquide enrichi en propylène, 20 qui est collecté,
- d) on envoie le premier courant de tête gazeux enrichi en éthylène et en éthane provenant de l'étape (c) dans une zone d'élimination d'acétylène par extraction au solvant et/ou par hydrogénation sélective de l'acétylène au moyen de l'hydrogène contenu dans le premier courant de tête gazeux, pour fournir un courant essentiellement exempt d'acétylène et
- on refroidit et on fractionne, dans une partie d'une colonne de distillation appelée déméthaniseur, le courant gazeux essentiellement exempt d'acétylène issu de 30 l'étape (d) en une deuxième fraction gazeuse de tête, enrichie en hydrogène et/ou méthane, qui est collectée, et une deuxième fraction liquide de fond, enrichie en éthylène et en éthane et essentiellement exempte d'acétylène, qui est également collectée. 35

Le gaz de charge est en général essentiellement exempt d'eau afin de prévenir des dépôts de glace dans



les circuits à basse température. Ainsi, une teneur en eau inférieure à 10 ppm en volume, de préférence inférieure à 1 ppm, est souhaitable.

Selon un de ses aspects, le procédé selon l'invention peut mettre en oeuvre le courant de gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures à une pression de 15-50 bar, de préférence 28-38 bar, et la zone de distillation appelée dééthaniseur peut être à une pression de 10-30 bar, de préférence 14-24 bar, plus basse que la pression du gaz de pyrolyse.

Selon un de ses aspects, le procédé selon l'invention peut mettre en oeuvre les condensats évaporés introduits dans la partie de la colonne de distillation appelée dééthaniseur, qui contiennent de l'hydrogène dissous en proportion telle que le premier courant de 15 tête gazeux renferme de 2 à 10 %, de préférence de 4 à 5 %, en moles, d'hydrogène, et l'étape (d) peut être mise en oeuvre par hydrogénation sélective essentiellement en éthylène de l'acétylène contenu dans le premier courant de tête gazeux au moyen de l'hydrogène contenu dans ledit 20 premier courant de tête gazeux de l'étape (c), température de la zone d'hydrogénation étant comprise entre 0 et 160°C inclus.

Selon un de ses aspects, le procédé selon l'invention peut mettre en oeuvre l'hydrogène dissous dans les condensats évaporés introduits dans la partie de la colonne de distillation appelée dééthaniseur, de sorte qu'il est le seul hydrogène utilisé pour l'hydrogénation effectuée à l'étape (d).

30 Selon un de ses aspects, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en envoyant dans la partie haute du dééthaniseur de l'étape (c) deux ou trois condensats obtenus après passage successif du gaz de pyrolyse respectivement dans deux ou trois dernières zones d'échange de chaleur de l'étape (a), en considérant que la première zone d'échange de chaleur est celle qui

est la première à être en contact avec le gaz de pyrolyse.

Le gaz de pyrolyse peut être, par exemple, un gaz de pyrolyse de naphta ou un gaz de pyrolyse d'éthane.

Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, la deuxième fraction gazeuse de tête issue du déméthaniseur peut être épurée par distillation pour récupérer de l'éthylène et de l'éthane.

Selon un des aspects du procédé conforme à io l'invention, le gaz de pyrolyse peut être un gaz de pyrolyse d'éthane ou de mélange éthane/propane et deuxième fraction gazeuse de tête issue du déméthaniseur être mélangée avec le gaz de pyrolyse récupération d'éthylène, pour un nouveau traitement en mélange avec le gaz de pyrolyse à l'étape (a). 15

Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, la teneur en hydrogène du premier courant de tête gazeux issu du dééthaniseur peut être augmentée par l'ajout d'hydrogène provenant de la tête d'un séparateur d'un fluide, ce fluide provenant de la réfrigération dans 20 une zone d'échange de chaleur du fluide résiduel gazeux provenant de la réfrigération dans les zones d'échange de chaleur successives du gaz de pyrolyse.

Selon un des aspects du procédé conforme 25 l'invention, on recycle une partie de la deuxième fraction liquide de fond provenant du déméthaniseur vers le dééthaniseur, de manière à réduire la concentration en acétylène du premier courant de tête gazeux issu dééthaniseur.

30 Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, l'étape (d) peut être mise en oeuvre par extraction de l'acétylène au moyen d'un solvant.

Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, la concentration en monoxyde de carbone contenu dans le premier courant de tête gazeux peut avoir un effet modérateur sur la vitesse de la réaction catalysée dans la zone d'élimination d'acétylène.

35

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne une installation de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures de C₁ à C₃, incluant de l'éthylène, du propylène et de l'acétylène, en au moins un courant enrichi en hydrogène et/ou méthane, au moins un courant enrichi en éthylène et appauvri en acétylène et au moins un courant enrichi en propylène, comprenant:

- 10 a) des moyens pour refroidir et liquéfier progressivement le gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures sous pression par passage dans une série de zones d'échange de chaleur de plus en plus froides, des moyens pour séparer du gaz de pyrolyse au moins un condensat après passage dans chaque zone d'échange de 15 chaleur, l'un au moins des condensats étant enrichi en propylène et au moins un autre condensat étant enrichi en éthylène et en éthane et renfermant en solution une proportion mineure d'hydrogène, de méthane d'acétylène, et des moyens pour collecter le gaz non-20 condensé résiduel, riche en hydrogène,
- des moyens pour évaporer au moins en partie, par abaissement de la pression, le condensat enrichi éthylène et éthane en et le condensat enrichi 25 propylène et des moyens pour les réchauffer indépendamment dans au moins une des zones d'échange de chaleur par échange thermique avec des fluides refroidir, pour fournir respectivement une fraction au moins partiellement évaporée issue de la détente et du 30 réchauffement de la fraction enrichie en éthylène et en éthane, et une fraction au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en propylène, de façon à fournir au moins une partie du froid nécessaire au refroidissement et à la liquéfaction progressives d'au moins le gaz issu de la 35 pyrolyse d'hydrocarbures lors de son passage successif dans les zones d'échange de chaleur,

est la première à être en contact avec le gaz de pyrolyse.

Le gaz de pyrolyse peut être, par exemple, un gaz de pyrolyse de naphta ou un gaz de pyrolyse d'éthane.

Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, la deuxième fraction gazeuse de tête issue du déméthaniseur peut être épurée par distillation pour récupérer de l'éthylène et de l'éthane.

5

35

Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, le gaz de pyrolyse peut être un 10 de pyrolyse d'éthane ou de mélange éthane/propane deuxième fraction gazeuse de tête issue du déméthaniseur être mélangée avec le gaz de pyrolyse récupération d'éthylène, pour un nouveau traitement en mélange avec le gaz de pyrolyse à l'étape (a). 15

Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, la teneur en hydrogène du premier courant de tête gazeux issu du dééthaniseur peut être augmentée par l'ajout d'hydrogène provenant de la tête d'un séparateur d'un fluide, ce fluide provenant de la réfrigération dans une zone d'échange de chaleur du fluide résiduel gazeux provenant de la réfrigération dans les zones d'échange de chaleur successives du gaz de pyrolyse.

Selon un des aspects du procédé conforme 25 l'invention, recycle on une partie de la fraction liquide de fond provenant du déméthaniseur vers le dééthaniseur, de manière à réduire la concentration en acétylène du premier courant de tête gazeux issu du dééthaniseur.

30 Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, l'étape (d) peut être mise en oeuvre par extraction de l'acétylène au moyen d'un solvant.

Selon un des aspects du procédé conforme à l'invention, la concentration en monoxyde de carbone contenu dans le premier courant de tête gazeux peut avoir un effet modérateur sur la vitesse de la réaction catalysée dans la zone d'élimination d'acétylène.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne une installation de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures de C_1 à C_3 , incluant de l'éthylène, du propylène et de l'acétylène, en au moins un courant enrichi en hydrogène et/ou méthane, au moins un courant enrichi en éthylène et appauvri en acétylène et au moins un courant enrichi en propylène, comprenant:

- 10 a) des moyens pour refroidir et liquéfier progressivement le gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures sous pression par passage dans une série de zones d'échange de chaleur de plus en plus froides, des moyens pour séparer du gaz de pyrolyse au moins un condensat après passage dans chaque zone d'échange de 15 chaleur, l'un au moins des condensats étant enrichi en propylène et au moins un autre condensat étant enrichi en éthylène et en éthane et renfermant en solution une proportion mineure d'hydrogène, de méthane d'acétylène, et des moyens pour collecter le gaz non-20 condensé résiduel, riche en hydrogène,
- des moyens pour évaporer au moins en partie, par abaissement de la pression, le condensat enrichi éthylène et en éthane le condensat et enrichi 25 propylène et des moyens pour les réchauffer indépendamment dans au moins une des zones d'échange de chaleur par échange thermique avec des fluides refroidir, pour fournir respectivement une fraction au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en éthylène et en 30 éthane, et une fraction au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en propylène, de façon à fournir au moins une partie du froid nécessaire au refroidissement et à la - 35 liquéfaction progressives d'au moins le gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures lors de son passage successif dans les zones d'échange de chaleur,

- des moyens pour introduire les fractions moins partiellement évaporées issues de l'étape (b) dans partie d'une colonne de distillation dééthaniseur, le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en éthylène et en éthane étant admis en un point de la partie de colonne de distillation plus élevé que le condensat au moins partiellement évaporé enrichi propylène, la partie de colonne de distillation fonctionnant dans des conditions de température 10 pression permettant de séparer, dans une supérieure, un premier courant de tête gazeux enrichi en éthylène et éthane renfermant, en proportion mineure, de l'acétylène, de l'hydrogène et du méthane, et dans une partie inférieure, un premier courant de fond liquide enrichi en propylène, qui est collecté, 15
- d) des moyens pour envoyer le premier courant de tête gazeux enrichi en éthylène et éthane provenant de l'étape (c) dans une zone d'élimination d'acétylène par extraction au solvant et/ou par hydrogénation sélective 20 de l'acétylène au moyen de l'hydrogène contenu dans le premier courant de tête gazeux, pour fournir un courant essentiellement exempt d'acétylène, et
- des moyens pour refroidir et fractionner, dans une partie d'une colonne de distillation appelée déméthaniseur, le courant gazeux essentiellement exempt 25 d'acétylène issu de l'étape (d) en une deuxième fraction gazeuse de tête, enrichie en hydrogène et/ou méthane qui est collectée, et une deuxième fraction liquide de fond, enrichie en éthylène et éthane essentiellement exempte 30 d'acétylène qui est également collectée.

L'invention est décrite en se référant aux schémas joints et en montrant deux modes de réalisation de l'invention à titre d'illustration d'une manière non limitative.

Dans les schémas :

La fig. 1 montre le schéma de principe du traitement d'un gaz issu de la pyrolyse de l'éthane/propane et/ou du gaz de pétrole liquéfié (GPL):

La Fig. 2 montre le même traitement appliqué au gaz issu de la pyrolyse du naphta et d'hydrocarbures plus lourds.

Pour la Fig. 1, le numéro 1 désigne la ligne d'alimentation du gaz de pyrolyse suffisamment sec (par exemple moins de 10 ppm d'eau) à une pression choisie selon la pression d'hydrogène requise (par exemple de 15 à 50 bar, de préférence entre 28 et 38 bar).

10

15

20

25

30

La composition typique d'un gaz obtenu par craquage d'éthane figure dans le tableau ci-dessous (en % molaire):

H	2	CH₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Coupe	Coupe	C ₅ +	CO/CO ₂	TOTAL.
						C ₃	C.			-01.12
36,	, 9	5,4	0,3	34.2	21.0	0.6	0,6	1 0		
						0,0	0,6	1,0	0,6	100,00

Ce gaz est refroidi dans l'échangeur de chaleur 2 à flux multiples et dans l'échangeur 3 respectivement par échange de chaleur avec les gaz froids produits par vaporisation des condensats mentionnés ci-après et par vaporisation de propylène circulant dans une boucle de refroidissement classique en circuit fermé.

Le gaz partiellement condensé alimente le séparateur 4 à une température comprise de préférence entre moins 30 et moins 40°C.

Le gaz 5 collecté en tête du séparateur 4 est refroidi davantage, dans l'échangeur de chaleur à flux multiples 6, par les gaz froids produits par vaporisation des condensats mentionnés plus loin et en plus par le produit 43 qui est la coupe C₂ provenant du fond du déméthaniseur C2.

Le gaz partiellement condensé dans l'échangeur 6 alimente ensuite le séparateur 7 à une température comprise de préférence entre moins 45 et moins 55°C. Le

- des moyens pour introduire les fractions au moins partiellement évaporées issues de l'étape (b) dans une partie d'une colonne de distillation appelée dééthaniseur, le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en éthylène et en éthane étant admis en un point de la partie de colonne de distillation plus élevé que le condensat au moins partiellement évaporé enrichi propylène, la partie de colonne de distillation fonctionnant dans des conditions de température 10 pression permettant de séparer, dans une supérieure, un premier courant de tête gazeux enrichi en éthylène et éthane renfermant, en proportion mineure, de l'acétylène, de l'hydrogène et du méthane, et dans une partie inférieure, un premier courant de fond liquide enrichi en propylène, qui est collecté, 15
- d) des moyens pour envoyer le premier courant de tête gazeux enrichi en éthylène et éthane provenant de l'étape (c) dans une zone d'élimination d'acétylène par extraction au solvant et/ou par hydrogénation sélective 20 de l'acétylène au moyen de l'hydrogène contenu dans le premier courant de tête gazeux, pour fournir un courant essentiellement exempt d'acétylène, et
- des moyens pour refroidir et fractionner, dans une partie d'une colonne de distillation appelée déméthaniseur, le courant gazeux essentiellement exempt 25 d'acétylène issu de l'étape (d) en une deuxième fraction gazeuse de tête, enrichie en hydrogène et/ou méthane qui est collectée, et une deuxième fraction liquide de fond, enrichie en éthylène et éthane essentiellement exempte d'acétylène qui est également collectée. 30

L'invention est décrite en se référant aux schémas joints et en montrant deux modes de réalisation de l'invention à titre d'illustration d'une manière non limitative.

35 Dans les schémas :



La fig. 1 montre le schéma de principe du traitement d'un gaz issu de la pyrolyse de l'éthane/propane et/ou du gaz de pétrole liquéfié (GPL);

La Fig. 2 montre le même traitement appliqué au gaz issu de la pyrolyse du naphta et d'hydrocarbures plus lourds.

Pour la Fig. 1, le numéro 1 désigne la ligne d'alimentation du gaz de pyrolyse suffisamment sec (par exemple moins de 10 ppm d'eau) à une pression choisie selon la pression d'hydrogène requise (par exemple de 15 à 50 bar, de préférence entre 28 et 38 bar).

La composition typique d'un gaz obtenu par craquage d'éthane figure dans le tableau ci-dessous (en % molaire):

1	5

20

25

30

10

5

H ₂	CH₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Coupe	Coupe	C ₅ +	CO/CO ₂	TOTAL
36,9	5,4	0,3	34,2	21,0	0,6	C ₄	1,0	0,6	100,00

Ce gaz est refroidi dans l'échangeur de chaleur 2 à flux multiples et dans l'échangeur 3 respectivement par échange de chaleur avec les gaz froids produits par vaporisation des condensats mentionnés ci-après et par vaporisation de propylène circulant dans une boucle de refroidissement classique en circuit fermé.

Le gaz partiellement condensé alimente le séparateur 4 à une température comprise de préférence entre moins 30 et moins 40°C.

Le gaz 5 collecté en tête du séparateur 4 est refroidi davantage, dans l'échangeur de chaleur à flux multiples 6, par les gaz froids produits par vaporisation des condensats mentionnés plus loin et en plus par le produit 43 qui est la coupe C₂ provenant du fond du déméthaniseur C2.

Le gaz partiellement condensé dans l'échangeur 6 alimente ensuite le séparateur 7 à une température comprise de préférence entre moins 45 et moins 55°C. Le

gaz 8 collecté en tête du séparateur 7, est refroidi encore dans les échangeurs de chaleur 9 et 10, respectivement par les gaz froids, comme précédemment et par vaporisation d'éthylène circulant dans un cycle de refroidissement en circuit fermé.

Le gaz partiellement condensé alimente le séparateur 11 à une température comprise de préférence entre moins 65 et moins 75°C.

Le liquide sortant du séparateur 11 est de 10 préférence divisé en deux parties, le produit 12 et le produit 13, préalablement détendus respectivement dans les vannes 12A et 13A.

s'écoule à contre-courant produit 12 d'alimentation à travers les échangeurs de chaleur 9, 6 15 2 et alimente la section haute de la colonne de distillation C1. Le produit 12 est partiellement vaporisé avant d'alimenter la colonne C1 nommée dééthaniseur car son rôle est essentiellement de séparer l'éthane, l'éthylène et les hydrocarbures plus légers en tête, et le propylène et les fractions plus lourdes en fond de 20 colonne.

Le produit liquide 14 provenant du séparateur 7 est détendu dans la vanne 14A et s'écoule à contre-courant du gaz d'alimentation dans l'échangeur de chaleur 6, mélange au produit 15 détendu dans la vanne 15A issu du 25 fond du séparateur 4, puis s'écoule à contre-courant du gaz de pyrolyse dans l'échangeur de chaleur 2. Il est ensuite vaporisé en circulant dans l'échangeur à flux multiples 16. Le produit réchauffant ledit échangeur peut être du propylène provenant d'un cycle en circuit fermé 30 ou tout autre fluide chaud approprié. Le produit sortant 17 contient essentiellement les hydrocarbures en C_3 et les hydrocarbures plus lourds contenus dans le d'alimentation 1, à l'exception de ceux contenus dans les produits 12 et 13 et alimente la colonne C1 au niveau de 35 sa section moyenne. Dans une variante les produits 14 et 15 sont envoyés séparément à la colonne C1.

La colonne de distillation C1 est dotée d'un rebouilleur réchauffé par un fluide chaud dans un échangeur de chaleur REB1, qui est par exemple soit de l'eau chaude du procédé soit de la vapeur à basse pression en fonction de la température, comprise de préférence entre 60 et 80 °C, liée pour sa part à la composition du fond de colonne. La pression de service de la colonne C1 est comprise de préférence entre 14 et 24 bar.

Le produit 18 soutiré du fond de la colonne C1 peut être traité de manière classique pour récupérer le propylène dans une unité non représentée située en aval du procédé.

Le courant gazeux 19 provenant du séparateur 11 est refroidi davantage dans un échangeur de chaleur 20 par des gaz à basse température comme expliqué plus loin, et dans l'échangeur de chaleur 21 par vaporisation d'éthylène provenant d'un cycle de refroidissement en circuit fermé. Le gaz partiellement condensé 22B obtenu à une température comprise entre -90 et -100 °C alimente le séparateur d'éthylène 22 dans une partie basse 22C.

Le produit liquide 23 collecté en pied du séparateur d'éthylène 22 est détendu dans la vanne 23A, réchauffé par le gaz d'alimentation dans l'échangeur de chaleur 20, se mélange éventuellement avec le produit 13 qui sort du séparateur 11 et a été détendu dans la vanne 13A, et est à nouveau réchauffé et partiellement vaporisé dans les échangeurs de chaleur 9 et 6. Le produit résultant 25 est le reflux de la colonne C1.

Le procédé et les équipements décrits représentent les premières caractéristiques remarquables de l'invention dans laquelle:

35

La colonne C1 qui est un dééthaniseur n'a pas besoin de système de condensation en tête et d'équipements qui lui sont liés.

Le produit de tête de colonne C1 est une coupe C_2 qui contient une certaine quantité de $\,$ méthane et d'hydrogène $\,$

gaz 8 collecté en tête du séparateur 7, est refroidi encore dans les échangeurs de chaleur 9 et 10, respectivement par les gaz froids, comme précédemment et par vaporisation d'éthylène circulant dans un cycle de refroidissement en circuit fermé.

Le gaz partiellement condensé alimente le séparateur 11 à une température comprise de préférence entre moins 65 et moins 75°C.

Le liquide sortant du séparateur 11 est de 10 préférence divisé en deux parties, le produit 12 et le produit 13, préalablement détendus respectivement dans les vannes 12A et 13A.

12 s'écoule à contre-courant produit d'alimentation à travers les échangeurs de chaleur 9, 6 et 2 et alimente la section haute de la colonne de 15 distillation C1. Le produit 12 est partiellement vaporisé avant d'alimenter la colonne C1 nommée dééthaniseur car son rôle est essentiellement de séparer l'éthane, l'éthylène et les hydrocarbures plus légers en tête, et le propylène et les fractions plus lourdes en fond de 20 colonne.

Le produit liquide 14 provenant du séparateur 7 est détendu dans la vanne 14A et s'écoule à contre-courant du gaz d'alimentation dans l'échangeur de chaleur 6, mélange au produit 15 détendu dans la vanne 15A issu du 25 fond du séparateur 4, puis s'écoule à contre-courant du gaz de pyrolyse dans l'échangeur de chaleur 2. Il est ensuite vaporisé en circulant dans l'échangeur à flux multiples 16. Le produit réchauffant ledit échangeur peut être du propylène provenant d'un cycle en circuit fermé 30 ou tout autre fluide chaud approprié. Le produit sortant 17 contient essentiellement les hydrocarbures en C_3 et les hydrocarbures plus lourds contenus dans le d'alimentation 1, à l'exception de ceux contenus dans les produits 12 et 13 et alimente la colonne C1 au niveau de 35 sa section moyenne. Dans une variante les produits 14 et 15 sont envoyés séparément à la colonne C1.

La colonne de distillation C1 est dotée d'un rebouilleur réchauffé par un fluide chaud dans un échangeur de chaleur REB1, qui est par exemple soit de l'eau chaude du procédé soit de la vapeur à basse pression en fonction de la température, comprise de préférence entre 60 et 80 °C, liée pour sa part à la composition du fond de colonne. La pression de service de la colonne C1 est comprise de préférence entre 14 et 24 bar.

Le produit 18 soutiré du fond de la colonne C1 peut être traité de manière classique pour récupérer le propylène dans une unité non représentée située en aval du procédé.

Le courant gazeux 19 provenant du séparateur 11 est refroidi davantage dans un échangeur de chaleur 20 par des gaz à basse température comme expliqué plus loin, et dans l'échangeur de chaleur 21 par vaporisation d'éthylène provenant d'un cycle de refroidissement en circuit fermé. Le gaz partiellement condensé 22B obtenu à une température comprise entre -90 et -100 °C alimente le séparateur d'éthylène 22 dans une partie basse 22C.

Le produit liquide 23 collecté en pied du séparateur d'éthylène 22 est détendu dans la vanne 23A, réchauffé par le gaz d'alimentation dans l'échangeur de chaleur 20, se mélange éventuellement avec le produit 13 qui sort du séparateur 11 et a été détendu dans la vanne 13A, et est à nouveau réchauffé et partiellement vaporisé dans les échangeurs de chaleur 9 et 6. Le produit résultant 25 est le reflux de la colonne C1.

25

35

Le procédé et les équipements décrits représentent les premières caractéristiques remarquables de l'invention dans laquelle:

La colonne C1 qui est un dééthaniseur n'a pas besoin de système de condensation en tête et d'équipements qui lui sont liés.

Le produit de tête de colonne C1 est une coupe C_2 qui contient une certaine quantité de méthane et d'hydrogène

dissous dans les condensats provenant des séparateurs 4, 7, 11 et 22. Cette quantité est plus faible que dans les colonnes équivalentes des procédés connus antérieurement et détermine un avantage de coût supplémentaire.

La pression de la colonne C1 peut être choisie dans une plage permettant d'obtenir une basse température de fond et d'éviter les phénomènes connus d'encrassement sensibles à la température.

Retournant maintenant vers le séparateur 22, le gaz 10 24, issu de la tête de la partie basse 22C du séparateur 22 est encore refroidi dans l'échangeur de chaleur 26 à une température généralement inférieure à moins 120 °C.

Le gaz 24, refroidi et partiellement condensé, est réintroduit comme produit 24C dans le séparateur 22 dans 15 sa partie haute 22D, surmontant la partie basse 22C. La fraction condensée séparée dans la partie haute 22D du séparateur 22 est introduite dans une canalisation 24A munie d'une garde hydraulique, puis est introduite en tête de la partie basse 22C.

La fraction gazeuse 27 issue en tête de la partie haute 22D du séparateur 22 est composée d'un mélange d'hydrogène, de méthane, d'oxyde de carbone et de traces d'éthylène. Le produit 27 est réchauffé dans les échangeurs de chaleur 26 et 20 avant d'être détendu dans la turbine 28.

Le produit 30, sortant de la turbine 28, est réchauffé par le gaz d'alimentation dans la série complète des échangeurs 26, 20, 9, 6, 2 et 16 avant d'être comprimé dans la machine 29, qui est attelée à la turbine 28. Le produit 30A est déchargé du procédé.

30

35

Le distillat de tête de la colonne C1, le produit 31, est réchauffé dans l'échangeur de chaleur charge/effluent et dans le réchauffeur 33 avant d'entrer dans le réacteur catalytique R1. Le rôle de ce réacteur est d'hydrogéner sélectivement la petite quantité d'acétylène, généralement moins de 1 % en moles, et de le transformer en éthylène et en éthane. Ce système de



catalyseur est basé sur un type connu, par exemple à base de palladium, et ne nécessite pas de description complémentaire. La température est par exemple de 0 à 160 °C.

La seconde caractéristique notable de l'invention, comparée à une technique équivalente connue, est le fait que l'hydrogénation soit réalisée sur un mélange de gaz contenant déjà suffisamment d'hydrogène en plus des trois composants d'hydrocarbures de la coupe C2, l'éthylène, l'éthane et l'acétylène, pour achever la réaction dans des conditions modérées et sûres. Il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'hydrogène pur.

La composition typique du produit 31 figure dans le tableau ci-dessous :

1	5

20

25

30

35

			Γ				•	
	H ₂	CO	CH₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CoHo	C	TOTAL
1 2 mal	4 50				-26	C2112	C3+	TOTAL
% mol.	4,70	0,04	4,86	57,10	32,40	0,80	0,10	100,00

Les avantages par rapport à la pratique de l'art antérieur sont les suivants :

Un débit en volume total moins élevé, d'où un volume de catalyseur réduit, en raison de la présence d'une faible proportion d'hydrogène seulement, par exemple de 4 à 5 % en moles d'hydrogène (plus généralement de 2 à 10 %), comparé à 30-40 % dans les systèmes traditionnels.

Une exploitation plus sûre en raison de la diminution du risque de réaction d'emballement dans le cas d'une hydrogénation de l'éthylène incontrôlée à caractère exothermique.

Il n'est pas nécessaire d'utiliser un ajout complémentaire d'hydrogène purifié pour alimenter le réacteur.

Les poisons du catalyseur sont en partie éliminés par la condensation et le fractionnement de la coupe C2 dans le dééthaniseur. La faible quantité de monoxyde de carbone présente dans le mélange à hydrogéner a un effet modérateur bénéfique sur la conduite de l'hydrogénation,

dissous dans les condensats provenant des séparateurs 4, 7, 11 et 22. Cette quantité est plus faible que dans les colonnes équivalentes des procédés connus antérieurement et détermine un avantage de coût supplémentaire.

La pression de la colonne C1 peut être choisie dans une plage permettant d'obtenir une basse température de fond et d'éviter les phénomènes connus d'encrassement sensibles à la température.

5

30

35

Retournant maintenant vers le séparateur 22, le gaz 10 24, issu de la tête de la partie basse 22C du séparateur 22 est encore refroidi dans l'échangeur de chaleur 26 à une température généralement inférieure à moins 120 °C.

Le gaz 24, refroidi et partiellement condensé, est réintroduit comme produit 24C dans le séparateur 22 dans 15 sa partie haute 22D, surmontant la partie basse 22C. La fraction condensée séparée dans la partie haute 22D du séparateur 22 est introduite dans une canalisation 24A munie d'une garde hydraulique, puis est introduite en tête de la partie basse 22C.

La fraction gazeuse 27 issue en tête de la partie haute 22D du séparateur 22 est composée d'un mélange d'hydrogène, de méthane, d'oxyde de carbone et de traces d'éthylène. Le produit 27 est réchauffé dans les échangeurs de chaleur 26 et 20 avant d'être détendu dans la turbine 28.

Le produit 30, sortant de la turbine 28, est réchauffé par le gaz d'alimentation dans la série complète des échangeurs 26, 20, 9, 6, 2 et 16 avant d'être comprimé dans la machine 29, qui est attelée à la turbine 28. Le produit 30A est déchargé du procédé.

Le distillat de tête de la colonne C1, le produit 31, est réchauffé dans l'échangeur de chaleur 32 charge/effluent et dans le réchauffeur 33 avant d'entrer dans le réacteur catalytique R1. Le rôle de ce réacteur est d'hydrogéner sélectivement la petite quantité d'acétylène, généralement moins de 1 % en moles, et de le transformer en éthylène et en éthane. Ce système de

catalyseur est basé sur un type connu, par exemple à base de palladium, et ne nécessite pas de description complémentaire. La température est par exemple de 0 à 160 °C.

La seconde caractéristique notable de l'invention, comparée à une technique équivalente connue, est le fait que l'hydrogénation soit réalisée sur un mélange de gaz contenant déjà suffisamment d'hydrogène en plus des trois composants d'hydrocarbures de la coupe C2, l'éthylène, l'éthane et l'acétylène, pour achever la réaction dans des conditions modérées et sûres. Il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'hydrogène pur.

La composition typique du produit 31 figure dans le tableau ci-dessous :

1	
-	-

20

25

30

35

	H ₂	CO	CH₄	C_2H_4	C ₂ H ₆	Соно	Cad	TOTAL
2 mal	4 70		-			02112	C3+	TOTAL
% mol.	4,70	0,04	4,86	57,10	32,40	0,80	0,10	100,00

Les avantages par rapport à la pratique de l'art antérieur sont les suivants :

Un débit en volume total moins élevé, d'où un volume de catalyseur réduit, en raison de la présence d'une faible proportion d'hydrogène seulement, par exemple de 4 à 5 % en moles d'hydrogène (plus généralement de 2 à 10 %), comparé à 30-40 % dans les systèmes traditionnels.

Une exploitation plus sûre en raison de la diminution du risque de réaction d'emballement dans le cas d'une hydrogénation de l'éthylène incontrôlée à caractère exothermique.

Il n'est pas nécessaire d'utiliser un ajout complémentaire d'hydrogène purifié pour alimenter le réacteur.

Les poisons du catalyseur sont en partie éliminés par la condensation et le fractionnement de la coupe C2 dans le dééthaniseur. La faible quantité de monoxyde de carbone présente dans le mélange à hydrogéner a un effet modérateur bénéfique sur la conduite de l'hydrogénation,

puisque cela permet de limiter la fréquence et la rapidité d'éventuelles réactions d'emballement.

L'effluent du réacteur R1 ne contenant pratiquement plus d'acétylène est refroidi dans l'échangeur de chaleur 34, puis passe par l'échangeur de chaleur charge/effluent 32 et le sécheur de protection 35 contenant un déshydratant, par exemple un tamis moléculaire (zéolite) ou similaire, pour donner un gaz séché 36.

5

30

35

Le produit 36 contenant de l'hydrogène résiduel et du méthane, en plus de l'éthylène et de l'éthane, est 10 refroidi dans le rebouilleur REB2 de la colonne C2 et le sous-refroidisseur 37 en utilisant du propylène provenant d'un cycle de réfrigération en circuit fermé. Le produit partiellement condensé 38 alimente le séparateur 39. Le gaz 40 collecté en tête du séparateur 39 est 15 refroidi dans les échangeurs de chaleur 6 et respectivement avec des gaz froids dans l'échangeur à flux multiple 6 et avec de l'éthylène vaporisé provenant d'un cycle de réfrigération en circuit fermé dans le refroidisseur 41, et alimente le haut de la colonne C2. 20 Le liquide 42 provenant du fond du séparateur 39 alimente la zone moyenne de la colonne C2. La colonne C2 appelée déméthaniseur, fonctionnant à une pression de 10 à 16 bar, sépare les composants plus légers que l'éthylène en tête, et laisse les hydrocarbures en C2 purifiés dans le 25 produit de fond 43.

Le distillat 44 issu de la tête de la colonne C2, est envoyé vers les échangeurs de chaleur 9, 6, 2 et 16 pour être réchauffé et il peut être finalement recyclé vers le système de compression des gaz en dehors du champ d'application de cette invention.

Le produit de fond 43 riche en éthylène, est détendu dans la vanne 43A, réchauffé et partiellement vaporisé dans l'échangeur 6 et peut alimenter une colonne de purification d'éthylène de type classique, non représentée.

D'après cette description, la technologie préférée pour éliminer l'acétylène est l'hydrogénation réalisée sur le produit 31, car l'acétylène est transformé en éthylène et en éthane qui sont des produits mieux valorisables. Mais, si l'on souhaite conserver l'acétylène, un système d'extraction par solvant peut être appliqué au produit 31, qui remplacerait le circuit entier du réacteur d'hydrogénation, avec les équipements R1, 32, 33, 34 et 35. Cela constitue un autre avantage 10 comparé aux procédés utilisant l'hydrogénation l'acétylène sur tout le gaz de craquage, ce qui nécessite une modification pour y adapter un système d'extraction par solvant.

Pour la Fig. 2, le numéro 1 désigne la ligne 15 d'alimentation du gaz de craquage ayant une composition typique indiquée ci-dessous, en % mol., tel qu'il est produit par pyrolyse du naphta ou d'une charge similaire.

H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Coupe	Coupe	C ₅ +	CO	TOTAL
					C ₃	C ₄			
15,36	28,83	0,63	29,75	2,92	10,18	4,94	7,355	0,035	100,00

La description est très semblable à celle de la Fig. 1 et il est donc suffisant de définir les données qui sont notablement différentes par rapport aux précédentes.

25

30

Le gaz numéro 1, refroidi dans les échangeurs de chaleur 2 et 3, alimente le séparateur 4 à une température généralement comprise entre moins 15 °C et moins 30°C.

Le gaz 5 est refroidi davantage dans l'échangeur à flux multiples 6 à une température comprise entre moins 20 et moins 35°C. Le gaz circule par un nombre limité de zones de contact à contre-courant du liquide condensé dans l'échangeur de chaleur 54 qui fait partie intégrante de la colonne d'absorption 7, et il est refroidi par de l'éthylène vaporisé provenant d'un cycle de refroidissement en circuit fermé. Une variante non

puisque cela permet de limiter la fréquence et la rapidité d'éventuelles réactions d'emballement.

L'effluent du réacteur R1 ne contenant pratiquement plus d'acétylène est refroidi dans l'échangeur de chaleur 34, puis passe par l'échangeur de chaleur charge/effluent 32 et le sécheur de protection 35 contenant un déshydratant, par exemple un tamis moléculaire (zéolite) ou similaire, pour donner un gaz séché 36.

Le produit 36 contenant de l'hydrogène résiduel et du méthane, en plus de l'éthylène et de l'éthane, 10 refroidi dans le rebouilleur REB2 de la colonne C2 et le sous-refroidisseur 37 en utilisant du propylène provenant d'un cycle de réfrigération en circuit fermé. Le produit partiellement condensé 38 alimente le séparateur 39. Le gaz 40 collecté en tête du séparateur 39 est encore 15 refroidi dans les échangeurs de chaleur et respectivement avec des gaz froids dans l'échangeur à flux multiple 6 et avec de l'éthylène vaporisé provenant d'un cycle de réfrigération en circuit fermé dans le refroidisseur 41, et alimente le haut de la colonne C2. 20 Le liquide 42 provenant du fond du séparateur 39 alimente la zone moyenne de la colonne C2. La colonne C2 appelée déméthaniseur, fonctionnant à une pression de 10 à 16 bar, sépare les composants plus légers que l'éthylène en tête, et laisse les hydrocarbures en C2 purifiés dans le 25 produit de fond 43.

Le distillat 44 issu de la tête de la colonne C2, est envoyé vers les échangeurs de chaleur 9, 6, 2 et 16 pour être réchauffé et il peut être finalement recyclé vers le système de compression des gaz en dehors du champ d'application de cette invention.

30

35

Le produit de fond 43 riche en éthylène, est détendu dans la vanne 43A, réchauffé et partiellement vaporisé dans l'échangeur 6 et peut alimenter une colonne de purification d'éthylène de type classique, non représentée.

D'après cette description, la technologie préférée pour éliminer l'acétylène est l'hydrogénation réalisée sur le produit 31, car l'acétylène est transformé en éthylène et en éthane qui sont des produits mieux valorisables. Mais, si l'on souhaite l'acétylène, un système d'extraction par solvant peut être appliqué au produit 31, qui remplacerait le circuit entier du réacteur d'hydrogénation, avec les équipements R1, 32, 33, 34 et 35. Cela constitue un autre avantage comparé aux procédés utilisant l'hydrogénation l'acétylène sur tout le gaz de craquage, ce qui nécessite une modification pour y adapter un système d'extraction par solvant.

10

20

25

30

Pour la Fig. 2, le numéro 1 désigne la ligne 15 d'alimentation du gaz de craquage ayant une composition typique indiquée ci-dessous, en % mol., tel qu'il est produit par pyrolyse du naphta ou d'une charge similaire.

H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Coupe	Coupe	C ₅ +	CO	TOTAL
					C ₃	C ₄			
15,36	28,83	0,63	29,75	2,92	10,18	4,94	7,355	0,035	100,00

La description est très semblable à celle de la Fig. 1 et il est donc suffisant de définir les données qui sont notablement différentes par rapport aux précédentes.

Le gaz numéro 1, refroidi dans les échangeurs de chaleur 2 et 3, alimente le séparateur 4 à une température généralement comprise entre moins 15 °C et moins 30°C.

Le gaz 5 est refroidi davantage dans l'échangeur à flux multiples 6 à une température comprise entre moins 20 et moins 35°C. Le gaz circule par un nombre limité de zones de contact à contre-courant du liquide condensé dans l'échangeur de chaleur 54 qui fait partie intégrante de la colonne d'absorption 7, et il est refroidi par de l'éthylène vaporisé provenant d'un cycle de refroidissement en circuit fermé. Une variante non

indiquée sur la Fig. 2, mais facile à retracer pour un homme du métier, consiste à pomper une partie du liquide issu du séparateur 11, décrit plus loin, vers le sommet de la colonne d'absorption 7, pour générer dans cette colonne un produit liquide à contre-courant, restant dans le champ d'application de cette invention.

qaz 8, collecté en tête de la colonne d'absorption 7, contenant seulement des petites quantités d'hydrocarbures en C_3 et d'hydrocarbures plus lourds, est ensuite refroidi dans les échangeurs de chaleur 9 et 10 10 avant d'alimenter le séparateur 11. Le produit liquide divisé en deux parties: le produit 12 partiellement vaporisé dans les échangeurs de chaleur 9, 6 et 2 et alimente ensuite la colonne C1 à une hauteur intermédiaire. Le produit 13 est associé avec le produit 15 froid provenant de l'échangeur 20 et est réchauffé dans les échangeurs de chaleur 9 et 6 avant d'alimenter le haut de la colonne C1.

Le produit liquide 14 provenant de la 20 d'absorption 7 est également réchauffé dans les échangeurs de chaleur 6, 2 et 16 et alimente la colonne C1 en position intermédiaire.

La colonne de distillation C1 est réchauffée par un fluide chaud circulant dans un rebouilleur REB1, fluide qui peut être de l'eau chaude du procédé ou de la vapeur 25 basse pression, ou une combinaison des utilisant également ûn rebouilleur secondaire (non indiqué, mais familier pour un homme de métier).

Le résidu 18, collecté en pied de la colonne de 30 distillation C1, est traité, pour en récupérer l'éthylène et d'autres produits de valeur, dans des unités en aval non représentées.

Le produit gazeux 19 provenant du séparateur 11 est refroidi dans l'échangeur de chaleur 20 par des gaz à 35 basse température et dans l'échangeur 21 par de l'éthylène vaporisé provenant d'un cycle de refroidissement en circuit fermé. Le gaz partiellement

condensé 22B alimente le séparateur 22 à une température de -90 à -100°C.

Le produit liquide 23 issu du séparateur 22, détendu dans la vanne 23A est réchauffé par le gaz d'alimentation dans l'échangeur de chaleur 20, se mélange avec le produit 13 provenant du séparateur 11 et préalablement détendu dans la vanne 13A.

En retournant maintenant au séparateur 22, le gaz de tête 24 refroidi l'échangeur dans 26 température généralement comprise entre moins 10 110 moins 120 °C pour fournir une fraction 24C qui alimente le séparateur 22A. La partie haute du séparateur 22A reçoit le liquide recyclé 50 après détente dans la vanne 50A et qui provient de la division en deux flux du liquide pompé du séparateur 48. Le séparateur 48 est lui-15 même alimenté par le distillat 46 du rectifieur méthane 45, préalablement refroidi à une température généralement comprise entre moins 115 et moins 130°C dans l'échangeur de chaleur 47.

La fraction de tête gazeuse 52 issue du séparateur 48 est réchauffée successivement dans les échangeurs 47, 26, 20, 9, 6, 2 et 16, puis est collectée. La fraction de pied liquide issue du séparateur 48 est pompée par une pompe 49. Une partie du fluide issu de la pompe 49 est envoyé dans une conduite 51 comportant une vanne, vers le haut du séparateur 45.

20

25

30

35

Le gaz de tête 27, issu du séparateur 22A, est un mélange d'hydrogène, de méthane, d'oxyde de carbone et de traces d'éthylène. Ce produit est réchauffé dans la série complète d'échangeurs de chaleur à flux multiple décrite ci-dessus et quitte le circuit sous forme d'hydrogène brut. Si nécessaire, le produit 27 peut être purifié pour obtenir de l'hydrogène à 95 % dans un système de type Joule-Thompson avant de quitter la limite de cette partie du procédé. En outre, une partie du produit 27 peut être mélangée à la fraction 31 avant passage dans réchauffeur 33, de façon à augmenter, lorsque c'est

indiquée sur la Fig. 2, mais facile à retracer pour un homme du métier, consiste à pomper une partie du liquide issu du séparateur 11, décrit plus loin, vers le sommet de la colonne d'absorption 7, pour générer dans cette colonne un produit liquide à contre-courant, restant dans le champ d'application de cette invention.

gaz 8, collecté en tête de la colonne d'absorption 7, contenant seulement des petites quantités d'hydrocarbures en C3 et d'hydrocarbures plus lourds, est ensuite refroidi dans les échangeurs de chaleur 9 et 10 10 avant d'alimenter le séparateur 11. Le produit liquide divisé en deux parties: le produit 12 partiellement vaporisé dans les échangeurs de chaleur 9, 6 et 2 et alimente ensuite la colonne C1 à une hauteur intermédiaire. Le produit 13 est associé avec le produit 15 froid provenant de l'échangeur 20 et est réchauffé dans les échangeurs de chaleur 9 et 6 avant d'alimenter le haut de la colonne C1.

Le produit liquide 14 provenant de la colonne 20 d'absorption 7 est également réchauffé dans les échangeurs de chaleur 6, 2 et 16 et alimente la colonne C1 en position intermédiaire.

La colonne de distillation C1 est réchauffée par un fluide chaud circulant dans un rebouilleur REB1, fluide qui peut être de l'eau chaude du procédé ou de la vapeur à basse pression, ou une combinaison des deux en utilisant également un rebouilleur secondaire (non indiqué, mais familier pour un homme de métier).

Le résidu 18, collecté en pied de la colonne de 30 distillation C1, est traité, pour en récupérer l'éthylène et d'autres produits de valeur, dans des unités en aval non représentées.

Le produit gazeux 19 provenant du séparateur 11 est refroidi dans l'échangeur de chaleur 20 par des gaz à basse température et dans l'échangeur 21 par de l'éthylène vaporisé provenant d'un cycle de refroidissement en circuit fermé. Le gaz partiellement

condensé 22B alimente le séparateur 22 à une température de -90 à -100°C.

Le produit liquide 23 issu du séparateur 22, détendu dans la vanne 23A est réchauffé par le gaz d'alimentation dans l'échangeur de chaleur 20, se mélange avec le produit 13 provenant du séparateur 11 et préalablement détendu dans la vanne 13A.

En retournant maintenant au séparateur 22, le gaz de tête 24 refroidi dans l'échangeur 26 température généralement comprise entre 10 moins 110 moins 120 °C pour fournir une fraction 24C qui alimente le séparateur 22A. La partie haute du séparateur 22A reçoit le liquide recyclé 50 après détente dans la vanne 50A et qui provient de la division en deux flux du 15 liquide pompé du séparateur 48. Le séparateur 48 est luimême alimenté par le distillat 46 du rectifieur méthane 45, préalablement refroidi à une température généralement comprise entre moins 115 et moins 130°C dans l'échangeur de chaleur 47.

La fraction de tête gazeuse 52 issue du séparateur 48 est réchauffée successivement dans les échangeurs 47, 26, 20, 9, 6, 2 et 16, puis est collectée. La fraction de pied liquide issue du séparateur 48 est pompée par une pompe 49. Une partie du fluide issu de la pompe 49 est envoyé dans une conduite 51 comportant une vanne, vers le haut du séparateur 45.

Le gaz de tête 27, issu du séparateur 22A, est un mélange d'hydrogène, de méthane, d'oxyde de carbone et de traces d'éthylène. Ce produit est réchauffé dans la série complète d'échangeurs de chaleur à flux multiple décrite ci-dessus et quitte le circuit sous forme d'hydrogène brut. Si nécessaire, le produit 27 peut être purifié pour obtenir de l'hydrogène à 95 % dans un système de type Joule-Thompson avant de quitter la limite de cette partie du procédé. En outre, une partie du produit 27 peut être mélangée à la fraction 31 avant passage dans le réchauffeur 33, de façon à augmenter, lorsque c'est

30

nécessaire, la concentration en hydrogène en vue de l'hydrogénation de l'acétylène dans le réacteur R1.

Le produit liquide 24A détendu dans la vanne 24B est réchauffé dans l'échangeur de chaleur 26, puis se mélange avec le produit 23 provenant du séparateur 22 après détente dans la vanne 23A. Le produit résultant 53 est réchauffé dans l'échangeur 20 par le gaz d'alimentation, puis se mélange avec le produit 13 avant d'être réchauffé et partiellement vaporisé dans les échangeurs de chaleur 9 et 6. Le produit résultant 25 est le reflux pour la colonne C1.

5

10

30

35

Comme il est décrit ci-dessus, la colonne C1 constitue la première caractéristique remarquable de l'invention.

La description du traitement du produit 31 à partir du distillat de tête de la colonne C1 est en tous points similaire à celle donnée sur la Fig. 1, et n'est donc pas répétée ici. Il faut tout de même noter que ce traitement constitue la deuxième caractéristique notable de l'invention.

La composition typique du produit 31 figure dans le tableau ci-dessous, en % mol. :

Γ		T :-	r		r				
L		H ₂	. CO	CH₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	Ca+	TOTAL
	ا ا						-22	<u> </u>	TOTAL
Ľ	6 mol.	1,42	0,015	29,12	62,14	5,99	1,31	0,005	100,00
								-, 300	

Les avantages par rapport à la pratique passée sont similaires à ceux qui sont décrits plus haut.

Le produit 36, contenant de l'hydrogène résiduel, du monoxyde de carbone et du méthane en plus de l'éthylène et de l'éthane, est traité d'une manière similaire à la description de la Fig. 1 et il est détaillé sur la Fig. 2. En raison de la plus grande quantité de méthane présent dans le distillat de tête 44 de la colonne C2, ce produit est traité dans une colonne de rectification de méthane 45, dont le principe est connu de l'homme de métier. Ainsi, le produit 44 gazeux issu de la tête de

colonne de déméthanisation C2 est introduit dans rectifieur 45 après refroidissement et condensation partielle dans un échangeur 63, par vaporisation d'éthylène provenant d'un cycle de refroidissement circuit fermé.

La fraction liquide collectée en pied du rectifieur 45 est pompée par la pompe 55 pour fournir un liquide 56. Ce dernier est séparé en un premier flux 58 qui est refroidi dans l'échangeur 26 pour fournir le flux 59, et en un second flux qui est détendu dans une vanne 57 pour ensuite être mélangé à la fraction 40 après refroidissement dans les échangeurs thermiques 6 et 41.

10

15

20

Le traitement du produit de fond de la colonne C1 est similaire à celui donné dans la description détaillée de la Fig. 1.

Le flux 59 est réfrigéré dans l'échangeur thermique 47, puis est séparé en :

- un premier fluide 60A, passant dans une vanne 60 pour être ensuite réchauffé dans l'échangeur 47 pour fournir un fluide 62,
- et/ou un second fluide, passant dans une vanne 61 qui est ensuite mélangé au fluide 60A après réchauffage de ce dernier dans l'échangeur 47, pour fournir le fluide 62.
- Ce dernier fluide 62 est alors réchauffé dans la succession d'échangeurs thermiques 26, 20, 9, 6, 2 et 16 et il est, dans ce mode de réalisation préféré, finalement recyclé vers le système de compression des gaz en dehors du champ d'application de cette invention.
- L'élimination de l'acétylène du produit 31 peut être réalisée par absorption et extraction par solvant au lieu d'hydrogénation sans quitter le champ d'application de la présente invention.
- La présente invention est illustrée et décrite 35 suivant des réalisations préférées, mais il doit être compris que des changements et des modifications peuvent

nécessaire, la concentration en hydrogène en vue de l'hydrogénation de l'acétylène dans le réacteur R1.

Le produit liquide 24A détendu dans la vanne 24B est réchauffé dans l'échangeur de chaleur 26, puis se mélange avec le produit 23 provenant du séparateur 22 après détente dans la vanne 23A. Le produit résultant 53 est réchauffé dans l'échangeur 20 par le gaz d'alimentation, puis se mélange avec le produit 13 avant d'être réchauffé et partiellement vaporisé dans les échangeurs de chaleur 9 et 6. Le produit résultant 25 est le reflux pour la colonne C1.

5

10

30

35

Comme il est décrit ci-dessus, la colonne C1 constitue la première caractéristique remarquable de l'invention.

La description du traitement du produit 31 à partir du distillat de tête de la colonne C1 est en tous points similaire à celle donnée sur la Fig. 1, et n'est donc pas répétée ici. Il faut tout de même noter que ce traitement constitue la deuxième caractéristique notable de l'invention.

La composition typique du produit 31 figure dans le tableau ci-dessous, en % mol. :

		CO	CH₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	СэНэ	Ca+	TOTAL
						-22	C3 1	TOTAL
% mol.	1,42	0,015	29,12	62,14	5,99	1,31	0,005	100,00

Les avantages par rapport à la pratique passée sont similaires à ceux qui sont décrits plus haut.

Le produit 36, contenant de l'hydrogène résiduel, du monoxyde de carbone et du méthane en plus de l'éthylène et de l'éthane, est traité d'une manière similaire à la description de la Fig. 1 et il est détaillé sur la Fig. 2. En raison de la plus grande quantité de méthane présent dans le distillat de tête 44 de la colonne C2, ce produit est traité dans une colonne de rectification de méthane 45, dont le principe est connu de l'homme de métier. Ainsi, le produit 44 gazeux issu de la tête de



colonne de déméthanisation C2 est introduit rectifieur 45 refroidissement après et condensation partielle dans un échangeur 63, par vaporisation d'éthylène provenant d'un cycle de refroidissement circuit fermé.

La fraction liquide collectée en pied du rectifieur 45 est pompée par la pompe 55 pour fournir un liquide 56. Ce dernier est séparé en un premier flux 58 qui est refroidi dans l'échangeur 26 pour fournir le flux 59, et en un second flux qui est détendu dans une vanne 57 pour ensuite être mélangé à la fraction 40 après refroidissement dans les échangeurs thermiques 6 et 41.

10

15

20

Le traitement du produit de fond de la colonne C1 est similaire à celui donné dans la description détaillée de la Fig. 1.

Le flux 59 est réfrigéré dans l'échangeur thermique 47, puis est séparé en :

- un premier fluide 60A, passant dans une vanne 60 pour être ensuite réchauffé dans l'échangeur 47 pour fournir un fluide 62,
- et/ou un second fluide, passant dans une vanne 61 qui est ensuite mélangé au fluide 60A après réchauffage de ce dernier dans l'échangeur 47, pour fournir le fluide 62.
- Ce dernier fluide 62 est alors réchauffé dans la succession d'échangeurs thermiques 26, 20, 9, 6, 2 et 16 et il est, dans ce mode de réalisation préféré, finalement recyclé vers le système de compression des gaz en dehors du champ d'application de cette invention.
- L'élimination de l'acétylène du produit 31 peut être réalisée par absorption et extraction par solvant au lieu d'hydrogénation sans quitter le champ d'application de la présente invention.
- La présente invention est illustrée et décrite 35 suivant des réalisations préférées, mais il doit être compris que des changements et des modifications peuvent

être effectués par l'homme du métier sans sortir du champ d'application de la présente invention.

N

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de fractionnement d'un gaz sensiblement anhydre issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1), renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures de C₁ à C₃, incluant de l'éthylène, du propylène et de l'acétylène, en au moins un courant enrichi en hydrogène et/ou méthane, au moins un courant enrichi en éthylène et appauvri en acétylène et au moins un courant enrichi en propylène, caractérisé en ce que:
- on refroidit et on liquéfie progressivement ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) sous pression par passage dans une série de zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20) de plus en plus froides, on sépare 15 dudit gaz de pyrolyse (1) au moins un condensat après passage dans chaque zone d'échange de chaleur, l'un au moins des condensats (15) étant enrichi en propylène et moins un autre condensat (23) étant enrichi 20 éthylène et en éthane et renfermant en solution une proportion mineure d'hydrogène, de méthane d'acétylène, et on collecte le gaz résiduel (27), riche en hydrogène,
- on évapore au moins en partie, par abaissement b) de la pression, le condensat enrichi en éthylène 25 éthane (23) et le condensat enrichi en propylène (15) et on les réchauffe indépendamment ou non dans au moins une desdites zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20) par échange thermique avec des fluides à refroidir, incluant au moins le gaz issu de la pyrolyse (1), pour fournir 30 respectivement une fraction (25) au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en éthylène et en éthane (23), et une fraction (17) au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en 35 propylène (15), de façon à fournir au moins une partie du froid nécessaire au refroidissement et à la liquéfaction

être effectués par l'homme du métier sans sortir du champ d'application de la présente invention.

M



REVENDICATIONS

- 1. Procédé de fractionnement d'un gaz sensiblement anhydre issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1), renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures de C₁ à C₃, incluant de l'éthylène, du propylène et de l'acétylène, en au moins un courant enrichi en hydrogène et/ou méthane, au moins un courant enrichi en éthylène et appauvri en acétylène et au moins un courant enrichi en propylène, caractérisé en ce que:
- on refroidit et on liquéfie progressivement a) ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) sous pression par passage dans une série de zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20) de plus en plus froides, on sépare 15 dudit gaz de pyrolyse (1) au moins un condensat après passage dans chaque zone d'échange de chaleur, l'un au moins des condensats (15) étant enrichi en propylène et moins un autre condensat (23) étant enrichi éthylène et en éthane et renfermant en solution une 20 mineure d'hydrogène, proportion de méthane d'acétylène, et on collecte le gaz résiduel (27), riche en hydrogène,
- on évapore au moins en partie, par abaissement b) 25 de la pression, le condensat enrichi en éthylène et éthane (23) et le condensat enrichi en propylène (15) et on les réchauffe indépendamment ou non dans au moins une desdites zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, échange thermique avec des fluides à refroidir, incluant au moins le gaz issu de la pyrolyse (1), 30 pour fournir respectivement une fraction (25) au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en éthylène et en éthane (23), et une fraction (17) au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en 35 propylène (15), de façon à fournir au moins une partie du froid nécessaire au refroidissement et à la liquéfaction

progressives d'au moins ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) lors de son passage dans lesdites zones successives d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20),

- C) on introduit les fractions partiellement évaporées (17, 25) issues de l'étape (b) partie colonne de distillation d'une appelée dééthaniseur, le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en éthylène et en éthane (25) étant admis en un point de la dite partie de colonne de distillation (C1) plus élevé que le condensat au moins partiellement 10 évaporé enrichi en propylène (17), ladite partie de colonne distillation (C1) de fonctionnant dans des conditions de température et pression permettant séparer, dans une partie supérieure, un premier courant de tête gazeux (31) enrichi en éthylène et en éthane 15 renfermant, en proportion mineure, de l'acétylène, l'hydrogène et du méthane, et dans une partie inférieure, un premier courant de fond liquide (18) enrichi propylène, qui est collecté,
- d) on envoie le premier courant de tête gazeux (31) enrichi en éthylène et en éthane provenant de l'étape (c) dans une zone d'élimination d'acétylène (R1) par extraction au solvant et/ou par hydrogénation sélective de l'acétylène au moyen de l'hydrogène contenu dans ledit premier courant de tête gazeux (31), pour fournir un courant (36) essentiellement exempt d'acétylène et
- e) on refroidit et on fractionne, dans une partie d'une colonne de distillation appelée déméthaniseur (C2), le courant gazeux essentiellement exempt d'acétylène (36) issu de l'étape (d) en une deuxième fraction gazeuse de tête (44), enrichie en hydrogène et/ou méthane, qui est collectée, et une deuxième fraction liquide de fond (43), enrichie en éthylène et en éthane et essentiellement exempte d'acétylène, qui est également collectée.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le courant de gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) est à une pression de 15-50 bar, de

préférence 28-38 bar, et en ce que la zone de distillation (C1) est à une pression de 10-30 bar, de préférence 14-24 bar, plus basse que la pression du gaz de pyrolyse.

- 5 3. Procédé selon la revendication la revendication 2, caractérisé en ce que les condensats évaporés introduits dans la partie de la colonne de distillation (C1) appelée dééthaniseur, contiennent l'hydrogène dissous en proportion telle que ledit premier courant de tête gazeux (31) renferme de 2 à 10 %, 10 préférence de 4 à 5 %, en moles, d'hydrogène, et en ce que l'étape (d) est mise en oeuvre par hydrogénation sélective essentiellement en éthylène de l'acétylène contenu dans le premier courant de tête gazeux (31) 15 moyen de l'hydrogène contenu dans ledit premier courant de tête gazeux de l'étape (c), la température de la zone d'hydrogénation étant comprise entre de 0 et 160°C inclus.
- 4. Procédé selon l'une quelconque revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydrogène 20 dissous dans les condensats évaporés introduits dans la partie de la colonne de distillation (C1) appelée dééthaniseur, est le seul hydrogène utilisé l'hydrogénation effectuée à l'étape (d).
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on envoie dans la partie haute du dééthaniseur (C1) de l'étape (c) deux ou trois condensats obtenus après passage successif du gaz de pyrolyse respectivement dans deux ou trois zones d'échange de chaleur de l'étape (a), en considérant que 30 la première zone d'échange de chaleur est celle qui est la première à être en contact avec le gaz de pyrolyse (1).
- 6. Procédé selon l'une quelconque des 35 revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la deuxième fraction gazeuse de tête (44) issue du déméthaniseur est

progressives d'au moins ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) lors de son passage dans lesdites zones successives d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20),

- c) on introduit les fractions partiellement évaporées (17, 25) issues de l'étape (b) partie d'une colonne de distillation appelée dééthaniseur, le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en éthylène et en éthane (25) étant admis en un point de la dite partie de colonne de distillation (C1) plus élevé que le condensat au moins partiellement 10 évaporé enrichi en propylène (17), ladite partie de colonne de distillation (C1) fonctionnant dans des conditions de température et pression permettant de séparer, dans une partie supérieure, un premier courant de tête gazeux (31) enrichi en éthylène et en éthane 15 renfermant, en proportion mineure, de l'acétylène, l'hydrogène et du méthane, et dans une partie inférieure, un premier courant de fond liquide (18) enrichi propylène, qui est collecté,
- d) on envoie le premier courant de tête gazeux (31) enrichi en éthylène et en éthane provenant de l'étape (c) dans une zone d'élimination d'acétylène (R1) par extraction au solvant et/ou par hydrogénation sélective de l'acétylène au moyen de l'hydrogène contenu dans ledit premier courant de tête gazeux (31), pour fournir un courant (36) essentiellement exempt d'acétylène et
- e) on refroidit et on fractionne, dans une partie d'une colonne de distillation appelée déméthaniseur (C2), le courant gazeux essentiellement exempt d'acétylène (36) issu de l'étape (d) en une deuxième fraction gazeuse de tête (44), enrichie en hydrogène et/ou méthane, qui est collectée, et une deuxième fraction liquide de fond (43), enrichie en éthylène et en éthane et essentiellement exempte d'acétylène, qui est également collectée.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le courant de gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) est à une pression de 15-50 bar, de

préférence 28-38 bar, et en ce que la zone de distillation (C1) est à une pression de 10-30 bar, de préférence 14-24 bar, plus basse que la pression du gaz de pyrolyse.

- 5 3 . Procédé selon la revendication la revendication 2, caractérisé en ce que les condensats introduits dans la partie de la colonne de évaporés distillation (C1) appelée dééthaniseur, contiennent l'hydrogène dissous en proportion telle que ledit premier courant de tête gazeux (31) renferme de 2 à 10 %, 10 préférence de 4 à 5 %, en moles, d'hydrogène, et en ce que l'étape (d) est mise en oeuvre par hydrogénation sélective essentiellement en éthylène de l'acétylène contenu dans le premier courant de tête gazeux (31) au moyen de l'hydrogène contenu dans ledit premier courant 15 de tête gazeux de l'étape (c), la température de la zone d'hydrogénation étant comprise entre de 0 et inclus.
- Procédé selon l'une quelconque revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydrogène 20 dissous dans les condensats évaporés introduits dans la partie de la colonne de distillation (C1) appelée dééthaniseur, est le seul hydrogène utilisé l'hydrogénation effectuée à l'étape (d).
- 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on envoie dans la partie haute du dééthaniseur (C1) de l'étape (c) deux ou trois condensats obtenus après passage successif du gaz de pyrolyse respectivement dans deux ou trois zones d'échange de chaleur de l'étape (a), en considérant que la première zone d'échange de chaleur est celle qui est la première à être en contact avec le gaz de pyrolyse (1).
- 6. Procédé selon l'une quelconque des 35 revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la deuxième fraction gazeuse de tête (44) issue du déméthaniseur est

épurée par distillation pour récupérer de l'éthylène et de l'éthane.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz de pyrolyse (1) est un gaz de pyrolyse d'éthane ou de mélange éthane/propane et en ce que la deuxième fraction gazeuse de tête (44) issue du déméthaniseur est mélangée avec le gaz de pyrolyse (1) sans récupération d'éthylène, pour un nouveau traitement en mélange avec le gaz de pyrolyse (1) à l'étape (a).

5

10

25

30

- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la teneur en hydrogène du premier courant de tête gazeux (31) issu du dééthaniseur est augmentée par l'ajout d'hydrogène (27) provenant de la tête d'un séparateur (22 ou 22A) d'un 15 fluide partiellement condensé (24C), ledit fluide (24C) provenant de la réfrigération dans une zone d'échange de chaleur (26) du fluide résiduel gazeux (24) provenant de la réfrigération dans les zones d'échange de chaleur 20 successives (2, 6, 9, 20) du gaz de pyrolyse (1).
 - 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on recycle une partie de la deuxième fraction liquide de fond (43) provenant du déméthaniseur vers le dééthaniseur, de manière à réduire la concentration en acétylène du premier courant de tête gazeux (31) issu du dééthaniseur.
 - 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'étape (d) est mise en oeuvre par extraction de l'acétylène au moyen d'un solvant.
 - 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en monoxyde de carbone contenu dans le premier courant de tête gazeux (31) a un effet modérateur sur la vitesse de la réaction catalysée dans la zone d'élimination d'acétylène (R1).

- 12. Gaz enrichis en hydrogène et/ou méthane et/ou hydrocarbures supérieurs obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 13. Produit enrichi en éthylène obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 14. Installation de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures de C₁ à C₃, incluant de l'éthylène, du propylène et de l'acétylène, en au moins un courant enrichi en hydrogène et/ou méthane, au moins un courant enrichi en éthylène et appauvri en acétylène et au moins un courant enrichi en propylène, caractérisée en ce qu'elle contient:

10

30

- 15 a) des moyens pour refroidir liquéfier et progressivement ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) sous pression par passage dans une série de zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20) de plus en plus froides, des moyens pour séparer dudit gaz de pyrolyse (1) au moins un condensat après passage dans 20 chaque zone d'échange de chaleur, l'un au moins des condensats (15) étant enrichi en propylène et au moins un autre condensat (23) étant enrichi en éthylène et en éthane et renfermant en solution une proportion mineure d'hydrogène, de méthane et d'acétylène, et des moyens 25 pour collecter le gaz résiduel (27), riche en hydrogène,
 - des moyens pour évaporer au moins en partie, par abaissement de la pression, le condensat enrichi éthylène et en éthane (23) et le condensat enrichi propylène (15) et des moyens pour les réchauffer indépendamment dans au moins une desdites zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20) par échange thermique avec des fluides à refroidir, pour fournir respectivement une fraction (25) au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en éthylène et en éthane (23), et une fraction (17) au moins partiellement évaporée issue de la détente et du

épurée par distillation pour récupérer de l'éthylène et de l'éthane.

- 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz de pyrolyse (1) est un gaz de pyrolyse d'éthane ou de mélange éthane/propane et en ce que la deuxième fraction gazeuse de tête (44) issue du déméthaniseur est mélangée avec le gaz de pyrolyse (1) sans récupération d'éthylène, pour un nouveau traitement en mélange avec le gaz de pyrolyse (1) à l'étape (a).
- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la teneur en hydrogène du premier courant de tête gazeux (31) issu du dééthaniseur est augmentée par l'ajout d'hydrogène (27) provenant de la tête d'un séparateur (22 ou 22A) d'un 15 fluide partiellement condensé (24C), ledit fluide (24C) provenant de la réfrigération dans une zone d'échange de chaleur (26) du fluide résiduel gazeux (24) provenant de la réfrigération dans les zones d'échange de chaleur successives (2, 6, 9, 20) du gaz de pyrolyse (1). 20

10

25

30

- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on recycle une partie de la deuxième fraction liquide de fond (43) provenant du déméthaniseur vers le dééthaniseur, manière à réduire la concentration en acétylène du premier courant de tête gazeux (31) issu du dééthaniseur.
- 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'étape (d) est mise en oeuvre par extraction de l'acétylène au moyen d'un solvant.
- 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en monoxyde de carbone contenu dans le premier courant de tête gazeux (31) a un effet modérateur sur la vitesse de la réaction catalysée dans la zone d'élimination d'acétylène (R1).

- 12. Gaz enrichis en hydrogène et/ou méthane et/ou hydrocarbures supérieurs obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 13. Produit enrichi en éthylène obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.
 - 14. Installation de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, notamment des hydrocarbures de C₁ à C₃, incluant de l'éthylène, du propylène et de l'acétylène, en au moins un courant enrichi en hydrogène et/ou méthane, au moins un courant enrichi en éthylène et appauvri en acétylène et au moins un courant enrichi en propylène, caractérisée en ce qu'elle contient:

- 15 des · moyens pour refroidir liquéfier progressivement ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) sous pression par passage dans une série de zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20) de plus en plus froides, des moyens pour séparer dudit gaz de pyrolyse (1) au moins un condensat après passage dans 20 chaque zone d'échange de chaleur, l'un au moins des condensats (15) étant enrichi en propylène et au moins un autre condensat (23) étant enrichi en éthylène et éthane et renfermant en solution une proportion mineure d'hydrogène, de méthane et d'acétylène, et des moyens 25 pour collecter le gaz résiduel (27), riche en hydrogène,
- des moyens pour évaporer au moins en partie, par abaissement de la pression, le condensat enrichi éthylène et en éthane (23) et le condensat enrichi en 30 propylène (15) et des moyens pour les réchauffer indépendamment dans au moins une desdites zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20) par échange thermique avec des à refroidir, pour fournir respectivement fluides fraction (25) au moins partiellement évaporée issue de la détente et du réchauffement de la fraction enrichie en 35 éthylène et en éthane (23), et une fraction (17) au moins partiellement évaporée issue de la détente et du

réchauffement de la fraction enrichie en propylène (15), façon à fournir au moins une partie du nécessaire au refroidissement et à la liquéfaction progressives d'au moins ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) lors de son passage successif dans lesdites zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20),

5

20

- des moyens pour introduire les fractions au moins partiellement évaporées (17, 25) issues de l'étape (b) dans une partie d'une colonne de distillation (C1) appelée dééthaniseur, le condensat au moins partiellement 10 évaporé enrichi en éthylène et en éthane (25) étant admis en un point de la dite partie de colonne de distillation (C1) plus élevé que le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en propylène (17), ladite partie de 15 colonne de distillation (C1) fonctionnant dans des conditions de température et pression permettant séparer, dans une partie supérieure, un premier courant de tête gazeux (31) enrichi en éthylène et renfermant, en proportion mineure, de l'acétylène, l'hydrogène et du méthane, et dans une partie inférieure, un premier courant de fond liquide (18) enrichi propylène qui est collecté,
- des moyens pour envoyer le premier courant de tête gazeux (31) enrichi en éthylène et éthane provenant de l'étape (c) dans une zone d'élimination d'acétylène 25 (R1) par extraction au solvant et/ou par hydrogénation sélective de l'acétylène au moyen de l'hydrogène contenu dans ledit premier courant de tête gazeux (31), fournir un courant (36) essentiellement exempt d'acétylène et 30
 - des moyens pour refroidir et fractionner, dans une partie d'une colonne distillation de déméthaniseur (C2), le courant gazeux essentiellement exempt d'acétylène (36) issu de l'étape (d) deuxième fraction gazeuse de tête (44), enrichie hydrogène et/ou méthane qui est collectée, deuxième fraction liquide de fond (43), enrichie en

éthylène et éthane et essentiellement exempte d'acétylène qui est également collectée.

CABINET WEINSTEIN
Conseils et Propriété/Industrielle
56 A, rue du Faubourg Saint-Honoré
75008 PARIS

MICHEL THINAT

réchauffement de la fraction enrichie en propylène (15), de façon à fournir au moins partie une du nécessaire au refroidissement et à la liquéfaction progressives d'au moins ledit gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) lors de son passage successif dans lesdites zones d'échange de chaleur (2, 6, 9, 20),

- des moyens pour introduire les fractions moins partiellement évaporées (17, 25) issues de l'étape (b) dans une partie d'une colonne de distillation (C1) appelée dééthaniseur, le condensat au moins partiellement 10 évaporé enrichi en éthylène et en éthane (25) étant admis en un point de la dite partie de colonne de distillation (C1) plus élevé que le condensat au moins partiellement évaporé enrichi en propylène (17), ladite partie de 15 colonne de distillation (C1) fonctionnant dans des conditions de température et pression permettant séparer, dans une partie supérieure, un premier courant tête gazeux (31) enrichi en éthylène et renfermant, en proportion mineure, de l'acétylène, l'hydrogène et du méthane, et dans une partie inférieure, 20 un premier courant de fond liquide (18) enrichi propylène qui est collecté,
- d) des moyens pour envoyer le premier courant de tête gazeux (31) enrichi en éthylène et éthane provenant de l'étape (c) dans une zone d'élimination d'acétylène (R1) par extraction au solvant et/ou par hydrogénation sélective de l'acétylène au moyen de l'hydrogène contenu dans ledit premier courant de tête gazeux (31), pour fournir un courant (36) essentiellement exempt d'acétylène et
 - des moyens pour refroidir et fractionner, dans partie d'une colonne de distillation déméthaniseur (C2), le courant gazeux essentiellement exempt d'acétylène (36) issu de l'étape (d) en une deuxième fraction gazeuse de tête (44), enrichie hydrogène et/ou méthane qui est collectée, une deuxième fraction liquide de fond (43), enrichie en

éthylène et éthane et essentiellement exempte d'acétylène qui est également collectée.

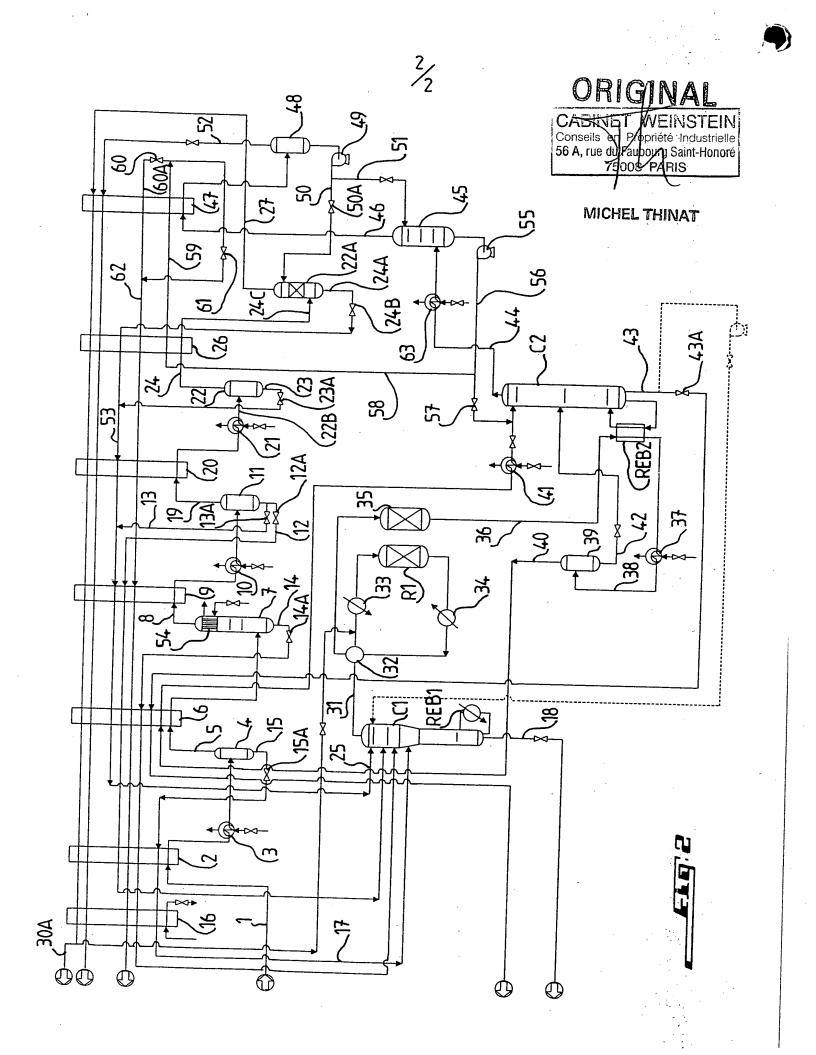
CABINET WEINSTEIN
Conseils en Propriété Industrielle
56 A, rue du Faubourg Saint-Honoré
75008 PARIS

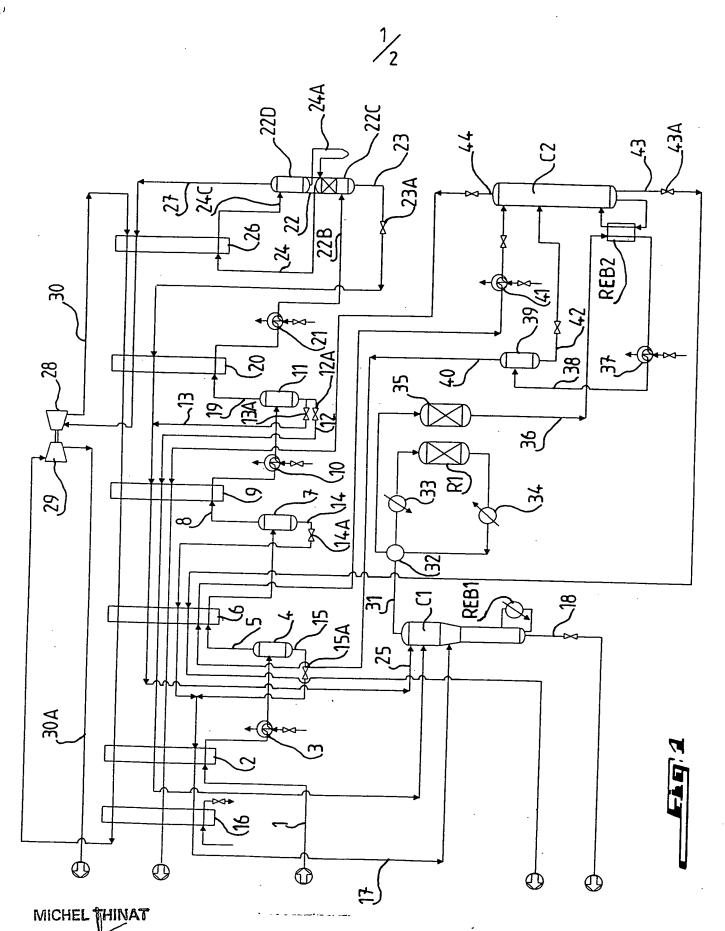
MICHEL THINAT

22B REB2 28 (33 50 REB1 ES S 30A 0 MICHEL THINAT

CABINET WEINSTEIN Conseile en Probléée Ladustrielle 56 A, rue du Faubourg Saint-Honoré 75008 PARIS

ORIGINAL





CABINET WEINSTEIN
Conseil en Problée Loustrielle
56 A, rue de Faubourg Saint-Honoré
75088 PARIS

ORIGINAL

